

Patent number: JP62266196

Publication date: 1987-11-18

Title: WATER-SOLUBLE HEAVY METAL ION COLLECTOR

Abstract:

PURPOSE: To effectively collect a heavy metal ion, by using a water-soluble salt of N-dithiocarboxychitosan as a main component.

CONSTITUTION: An aqueous solution containing 1-2% of a water-soluble salt such as an alkali metal or ammonium salt of dithiocarboxychitosan is added to an aqueous solution containing a heavy metal ion. After stirring for 5-60min, the formed insoluble salt is separated. Prior to adding a heavy metal ion collector, pH of the aqueous solution containing the heavy metal ion is adjusted to 2-10., pref., to 3-8. The proper addition amount of the heavy metal ion collector is 0.9-1.5 equivalent to the heavy metal ion contained in a liquid to be treated. By this method, equipment cost can be lowered.

⑬ Int.Cl.⁴C 02 F 1/62
C 09 K 3/00

識別記号

1 0 8

庁内整理番号

Z-6816-4D
6683-4H

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 水溶性重金属イオン捕集剤

⑯ 特 願 昭61-108372

⑰ 出 願 昭61(1986)5月12日

⑱ 発 明 者 浅 尾 由 一 東京都江戸川区平井6-64-8
 ⑱ 発 明 者 石 黒 正 雄 横浜市磯子区洋光台4-39-36
 ⑱ 発 明 者 秋 久 保 暁 船橋市藤原町3-437-1
 ⑲ 出 願 人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 池 浦 敏 明

明 細 書

1. 発明の名称

水溶性重金属イオン捕集剤

2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性のN-ジチオカルボキシキトサンの塩を主成分とすることを特徴とする重金属イオン捕集剤。

(2) 水溶性のN-ジチオカルボキシキトサンの塩がアルカリ金属塩又はアンモニウム塩である特許請求の範囲第1項記載の重金属イオン捕集剤。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、廃水中に含まれる各種重金属イオンに対して優れた捕集能を有する水溶性重金属イオン捕集剤に関する。

〔従来技術〕

従来より、各種産業廃水中に含まれる重金属イオンを除去する方法として、たとえばスチレンージビニルベンゼン系共重合体樹脂、フェノール系樹脂、アクリルエステル系樹脂あるいは塩化ビニ

ル系樹脂などの合成樹脂にジチオカルバミン酸残基、チオール基、チオ尿素基、ポリアミノ基などの官能基を1種又は2種以上導入したイオン交換樹脂あるいはキレート樹脂を重金属イオン捕集剤として用いる方法が知られている。

しかしながら、これらの除去方法においては、充填塔等の重金属イオン除去装置を設置する必要があると共に、樹脂が高価であり、その寿命も短いためランニングコストが高い等の欠点がある上、その重金属イオン捕集能が小さいため、高濃度の重金属イオンを含有する廃水に適用した場合、各種重金属イオンをその排水基準値以下まで除去できないという欠点があった。

また、廃水をあらかじめ中和法あるいは硫化法により前処理し、水銀を水酸化物や硫化物として沈澱させ、低濃度化した後、上記キレート樹脂等で処理する方法も知られているが、この方法においても、重金属イオンをその排水基準値以下まで除去することは困難であった。

一方、天然に豊富に存在する多糖類の1つであ

るキチンの脱アセチル化物であるキトサンあるいはキトサンと二硫化炭素をアンモニアの存在下で反応させて得られる水不溶性のジチオカルボキシキトサンのアンモニウム塩を利用して廃水中の重金属イオンを捕集する方法も提案されているが(R.A.A.Muzzarelli "Chitin" Pergamon Press 1977年; "Carbohydrate Research" 104, p235~243, 1982年)、これらの化合物も重金属イオンに対する捕集能が充分でなく、廃水中の重金属イオン濃度をその排水基準値以下までに低減することができなかった。

更に、本発明者らは、先にキトサンと二硫化炭素の反応生成物である水不溶性のジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩を捕集剤として使用することを提案したが、このものは水銀イオンをその排水基準値以下まで除去できるが、その他の重金属、たとえばカドミウム、鉛等に対しては、まだ捕集能力が十分でなく、これらの重金属イオンをその排水基準値以下までに除去することはできなかった。

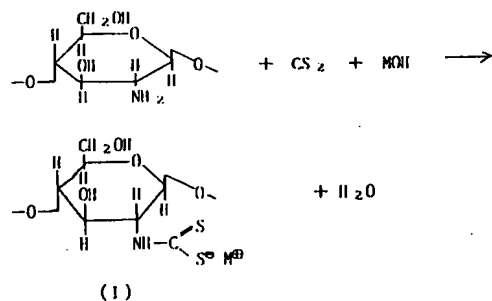
(目 的)

本発明は、水銀、鉛、亜鉛、カドミウム、銅等の異なる重金属イオンが含まれていてもこれらの重金属イオンと定量的に反応し、生成する不溶性塩を分離することにより各種重金属をその排水基準値以下までに除去し得る水溶性重金属イオン捕集剤を提供することにある。

(構 成)

本発明によれば、水溶性のN-ジチオカルボキシキトサンの塩を主成分とすることを特徴とする重金属イオン捕集剤が提供される。

すなわち、本発明の重金属イオン捕集剤は、下記反応式に示されるように、キトサンと二硫化炭素をアルカリ金属水酸化物又はアンモニア等の存在下で反応させることにより得られる水溶性のN-ジチオカルボキシキトサンの塩(1)を主成分とすることを特徴とする。



(式中、Mはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属又はアンモニウム基等の水溶性塩を示す。)

本発明の水溶性重金属イオン捕集剤は、高活性なアミノ基を有するキトサンをベースとし、かつ重金属イオンとキレート結合し不溶性塩を形成し得るジチオカルボキシアリ金属塩又はアンモニウム塩等の水溶性塩がアミノ基に導入された構造を有することから、従来の水不溶粉末状は粒状の重金属捕集剤とくらべて重金属イオン捕集能に優れたものであり、従って、高濃度の重金属イオンを含む排水に適用した場合においても、従来のように中和法や硫化法による前処理工程を施すこ

となく、重金属イオンを充分にキレート結合することができ、しかも重金属イオンを従来の重金属イオン捕集剤では困難であったその排水基準値以下までに除去し得るものである。

以下、本発明について、更に詳細に説明する。本発明の重金属イオン捕集剤である水溶性の前記一般式(1)で示されるN-ジチオカルボキシキトサンの水溶性塩は、キトサンと二硫化炭素をアルカリ金属水酸化物又はアンモニア等の存在下で反応させることによって合成される。

本発明において、原料として用いるキトサンは、キトサンに鉱酸、酸化剤又は亜硝酸塩等を作用させて得られる低分子化キトサンあるいはN-アセチル-D-グルコサミンとD-グルコサミンとを構成単位とし、N-アセチル-D-グルコサミン単位の含量40~60%、D-グルコサミン単位の含量60~40%であるところの非品質の水溶性キトサンを挙げることができる。

原料として低分子化キトサンを用いる場合、その分子量を3,000~50,000未満、好ましくは7000

～40,000に規定し、かつ脱アセチル化度を50～100%、好ましくは70～98%とするのが適当である。

分子量が3000未満のものでは、得られる水溶性のN-ジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩等の水溶性塩と重金属イオンとの反応で生じる不溶性塩の形成速度が小さくなり、また50,000を超えると得られるジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩等の水に対する溶解性が低下するので好ましくない。また、脱アセチル化度が50%未満のものも、ジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の水への溶解性が乏しくなるので望ましくない。

また、前記非品質の水溶性キトサンは、たとえば、天然産キチンを50℃以下の温度で均一系でアルカリ加水分解する際にキチンの脱アセチル化率が40～60%になるように部分脱アセチル化を行ない、次いで酸で該部分脱アセチル化キチンの等電点pHに調整するか或いはアルコール類、イオン交

換樹脂等で脱アルカリすることによって得ることができる。

この非品質の水溶性キトサンは、その分子量が3000未満であると、得られる水溶性ジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩等の水溶性塩の重金属イオンに対する捕集能が低下するので、3000以上、好ましくは3000～100,000とするのがよい。

また、本発明におけるキトサン、二硫化炭素及びアルカリ水酸化物又はアンモニアの反応態様には、特に制限はないが、アルカリ金属水酸化物として、カセイソーダ又はカセイカリを、溶媒として水を用いることが好ましい。

反応温度及び反応時間についても特別の制限はないが、通常は、反応温度を5～80℃、反応時間を2～48時間とする。

本発明の重金属イオン捕集剤である水溶性のN-ジチオカルボキシアリ金属塩又はアンモニウム塩等の水溶性塩の置換度は、キトサンの構成成分であるグルコサミン単位当り0.2～1.0、好ま

- 7 -

しくは、0.4～0.9とするのが適当であり、またイオン含有率は4～25%、好ましくは7～23%とするのがよい。

本発明の重金属イオン捕集剤による廃水中の重金属イオンの除去は、重金属イオンを含む水溶液に1～20%のジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩等の水溶性塩を含む水溶液を添加し、5～60分間攪拌した後、生成する不溶性塩を分離することによって行われる。

この場合、ジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩は重金属イオンと化学量論的に反応するので、その使用量は被処理液中に含まれる重金属イオンに対して0.9～1.5倍当量とするのが適当である。

また、本発明においては、重金属イオン捕集剤を添加するに先立って重金属イオンを含む水溶液のpHを2～10、好ましくは3～8に調整することが望ましい。このようなpH調整を行うと重金属イオン捕集能が向上するという点で有利となる。

また、本発明の重金属イオン捕集剤は、水銀イ

- 8 -

オン、鉛イオン、亜鉛、銅イオン、カドミウムイオン、ニッケルイオン等の種々の重金属イオンを一緒に捕集し得るものである。

〔効 果〕

本発明の水溶性重金属イオン捕集剤は、高活性なアミノ基を有するキトサンをベースとし、かつ重金属イオンとキレート結合し不溶性塩を形成し得るジチオカルボキシアリ金属塩又はアンモニウム塩等の水溶性塩を含有した構造を有することから従来の粉末又は粒状の重金属捕集剤とくらべて、重金属イオンの捕集能に優れたものであり、従って、高濃度の重金属イオンを含む排水に適用した場合においても、従来のように中和法や硫化法による前処理工程を施すことなく、重金属イオンを十分に吸着することができるため、スラッジ処理工程を省くことができ、しかも重金属イオンを従来の重金属イオン捕集剤では困難であった各々の排水基準値以下までに除去し得るものである。

また、その処理方法も極めて簡単であり、設備コストも低廉となることから、工業的に非常に有

用な重金属イオン捕集剤ということが出来る。従って、本発明の水溶性重金属イオン捕集剤は、電解工業、化学製品製造工業、電池製造工業、メッキ工業、金属工業等の分野から排出される産業廃水中の水銀、銅、カドミウム、亜鉛、鉛等の重金属イオンの除去の用途に極めて適したものである。

(実施例)

本発明を、更に、詳細に説明するため、以下に実施例を示す。なお、HTCはジチオカルボキシキトサンの略称である。

実施例 1

塩酸により加水分解して得られた脱アセチル化度90%の低分子化キトサン(分子量はGPC法により16,000)18g、二硫化炭素20g、カセイソーダ10.5g、そして水300gを冷却管を備えつけた500mlのセパラブルフラスコに仕込み、攪拌下60℃で6時間反応を行なった。反応終了後、系内に少し残存する水不溶分を除去し、次いで多量のアセトン中に投入し反応生成物を沈澱させた。この沈澱物をメタノールで濾液が中性になるまで洗浄し、乾燥を行

なって淡黄色の粉末23gを得た。

このものは、赤外吸収スペクトルで、 1590cm^{-1} の $-\text{NH}_2$ の吸収が消失すると共に、 1440cm^{-1} に $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ の吸収がみられることからDTCナトリウム塩を含む事が確認された。又、元素分析の結果、S含量は13.8%で、その値から計算したジチオカルボキシナトリウム塩の置換度はグルコサミン単位当り0.5であった。

次に、上記反応生成物をイオン交換水に溶解して10%の水溶性DTCナトリウム塩を含む水溶液を調製した。この水溶液を100ppmの鉛イオン及びカドミウムイオン水溶液(pH=3.5)200ml中にスターラーで攪拌下25℃でDTCナトリウム塩が各金属イオンに対して1.1倍当量になるように添加した。即ち、水溶性DTCナトリウム塩の添加量は鉛イオンの場合0.10g、カドミウムイオンについては0.18gである。

更に、同温度で30分間攪拌した後、No5Aの濾紙(東洋濾紙製)を用いて生成した不溶性塩を濾別し、濾液中の残存重金属イオン濃度を原子吸光法によ

- 11 -

り分析した。その結果を表-1に示す。

尚、DTCナトリウム塩及び金属イオンの1当量は次式により求められる。

$$\text{DTCナトリウム塩の1当量(g)} = \frac{\text{Sの原子量}(32) \times 200}{\text{Sの分析値}(\%)}$$

$$\text{金属イオンの1当量(g)} = \frac{\text{原子量}}{\text{電荷数}}$$

実施例 2

捕集剤として、キチンを均一下で脱アセチル化する事によって得られた脱アセチル化度50%の非品質水溶性キトサン(分子量はGPC法により50,000)と二硫化炭素の反応生成物であって、ジチオカルボキシナトリウム塩の置換度がグルコサミン単位当り0.8、S含量11.6%の水溶性DTCナトリウム塩を用いた。

実施例1と同一の金属イオンを含む水溶液に各金属イオンに対して水溶性DTCナトリウム塩が1.1倍当量になるように5%の水溶性DTCナトリウム塩を含む水溶液を添加した。水溶性DTCナトリウム塩の添加量はカドミウムイオンの場合0.22g、鉛イオンについては0.12gである。以後、実施例1と

- 12 -

同様の操作を行なった。その結果を表-1に示す。

比較例 1, 2, 3

比較のために実施例1と同一の重金属イオンを含む水溶液にキトサン(分子量GPC法により15万、脱アセチル化度90%、粒度80メッシュパス)、水に不溶のDTCナトリウム塩(原料キトサンの分子量はGPC法により15万、脱アセチル化度90%、S含量13.8%、グルコサミン単位当りのジチオカルボキシナトリウム塩の置換度0.5)、市販キレート樹脂の各捕集剤0.4gを添加した。以後、実施例1と同様の操作を行なった。その結果を表-1に示す。

表-1

実施例及び比較例	捕 集 剤	残存重金属イオン濃度 (ppm)	
		Cd ²⁺	Pb ²⁺
実施例 1	水溶性DTCナトリウム塩	0.05以下	0.05以下
" 2	水溶性DTCナトリウム塩	0.05以下	0.05以下
比較例 1	キトサン	97	90
" 2	水不溶性DTCナトリウム塩	10	7
" 3	市販キレート樹脂	15	10

実施例 3

廃水中の各種重金属イオン濃度が表-2に示すような実際廃水に近い廃水1ℓを調製し、pHを5に調整した。

表-2

金属の種類	イオン濃度(ppm)
水銀	20
カドミウム	5
鉛	15
銅	20
亜鉛	10
塩化ナトリウム	1,000
硫酸ナトリウム	500

実施例1で用いた水溶性DTCナトリウム塩の10%水溶液7.64g(重金属イオンの総量に対して1.2倍当量)を添加し、25℃で30分間攪拌した。以後、実施例1と同様の操作を行った。結果を表-3に示す。

表-3

重金属の種類	残存重金属イオン濃度(ppm)	排水基準値(ppm)
水銀	0.001以下	0.005
カドミウム	0.05以下	0.1
鉛	0.05以下	1
銅	0.05以下	3
亜鉛	0.05以下	5

実施例4, 5, 6

100ppmのカドミウムイオンを含有する塩化カド

ミウム水溶液(pH=3.7)200mlに、脱アセチル化度90%、分子量が1500~20,000のキトサンを原料とすることによって得られた水溶性DTCナトリウム塩(S含量17.8%、グルコサミン単位当りのジチオカルボキシナトリウム塩の置換度0.7)の10%水溶液1.41g(カドミウムイオンに対して1.1倍当量)を添加し、25℃で60分間攪拌した。以後、実施例1と同様の操作を行った。濾液中のカドミウムイオン分析値から分子量の影響を調べた。結果を表-4に示す。

表-4

	原料キトサンの分子量 ¹	残存カドミウムイオン濃度(ppm)
実施例4	3,000	0.20
" 5	10,000	0.05以下
" 6	20,000	0.05以下

¹ 島津製作所製高速液体クロマトグラフLC-5A、RTO-2AにカラムTSK-G300PWを用いGPC法により測定した。

実施例7, 8, 9

100ppmの鉛イオンを含有する塩化鉛水溶液(pH

- 15 -

=3.3)200mlに、GPC法により求めた分子量が20,000、脱アセチル化度が50~100%のキトサンを原料とすることによって得られた水溶性DTCナトリウム塩の10%水溶液をジチオカルボキシナトリウム塩が鉛イオンに対して1.1倍当量になるように添加した。以後、実施例1と同様の操作を行った。結果を表-5に示す。

- 16 -

表-5

	脱アセチル化度(%)	S含量(%)	グルコサミン単位当りのジチオカルボキシナトリウム塩の置換度	DTCナトリウム塩の添加量(g)	残存鉛イオン濃度(ppm)
実施例7	50	11.6	0.8	0.12	0.05以下
" 8	70	15.7	0.8	0.09	0.05以下
" 9	100	17.5	0.6	0.08	0.05以下

社 明
会 敏
式 株
株 池
ン オ
イ イ
ラ 井
特 理
許 代
出 人
願 人